

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3430556 A1

⑥ Int. Cl. 4:  
C 07 C 69/82  
C 07 C 67/62

⑳ Aktenzeichen: P 34 30 556.4  
㉑ Anmeldetag: 20. 8. 84  
㉒ Offenlegungstag: 27. 2. 86

DE 3430556 A1

㉑ Anmelder:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:

Bader, Rolf, Dr., 8057 Dietzenbach, DE; Last,  
Hartmut, Dr., 8050 Offenbach, DE; Mayer, Manfred,  
Dr., 6272 Niedarmhausen, DE; Rittner, Siegbart, Dr.,  
6105 Mörfelden, DE; Wetzel, Edgar, Dr., 6056  
Heusenstamm, DE

㉓ Verfahren zur Reinigung von Dimethylterephthalat

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Dimethylterephthalat (DMT). Dabei wird ein DMT-haltiges Gemisch eingesetzt, dessen DMT-Gehalt über dem DMT-Gehalt der eutektischen Zusammensetzung liegt. Das DMT-haltige Gemisch wird geschmolzen, dann lässt man durch Abkühlen DMT auskristallisieren, ohne jedoch mit dem DMT-Gehalt in den Verunreinigungen die eutektische Zusammensetzung zu erreichen.

DE 3430556 A1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung von Dimethylterephthalat (DMT),  
dadurch gekennzeichnet, daß man ein DMT-haltiges Gemisch  
mit einem über der eutektischen Zusammensetzung liegen-  
den DMT-Anteil schmilzt und dann durch Abkühlen DMT aus-  
kristallisieren läßt, ohne mit dem DMT-Gehalt in den  
Verunreinigungen die eutektische Zusammensetzung zu  
erreichen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man das geschmolzene DMT-haltige Gemisch zunächst in-  
nerhalb von 0,5 bis 2 Stunden auf eine Temperatur ab-  
kühlt, die 0,5 bis 15°C unter dem Erstarrungspunkt des  
Gemische liegt, dann die Kristalle wachsen läßt, und  
dann weiter abkühlt, ohne jedoch die eutektische Tem-  
peratur zu erreichen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß man mindestens 2°C über der eutektischen  
Temperatur bleibt.

Verfahren zur Reinigung von Dimethylterephthalat

Es ist bekannt, daß die bei der Oxidation von p-Xylol, z.B. mit Luft unter Druck bei 140 - 160°C in Gegenwart von Kobalt- und Mangansalzen gewonnene p-Toluylsäure nach Veresterung mit Methanol, anschließender Oxidation der zweiten Methyl-  
5 gruppe und nochmaliger Methanolveresterung zu einem Reaktionsgemisch führt, das noch eine Reihe schwer abtrennbarer Verunreinigungen, wie Dimethylisophthalat und Dimethylorthophthalat enthält, ferner 4-Carbomethoxybenzaldehyd, 4-Carbomethoxybenzaldehyd-dimethyl-acetal und p-Toluylsäuremethyl-  
10 ester. Um aus diesem Gemisch ein reines Dimethylterephthalat - im folgenden meist einfach "DMT" genannt - zu gewinnen, wird es nach dem Stand der Technik im Vakuum fraktioniert destilliert und zur endgültigen Reinigung noch zweimal aus methanolischer Lösung umkristallisiert. (Winnacker-  
15 Kühler, Chemische Technologie, 4. Auflage, Band 6, 1982, Seite 676; Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 22, 1982, Seite 530).

Da die Siedepunkte des DMT und der kritischen Verunreinigungen Dimethylisophthalat (DMI) und Dimethylorthophthalat (DMO) sehr dicht beieinander liegen, ist eine Reinigung von DMT allein durch fraktionierte Destillation praktisch  
20 unmöglich. Die der fraktionierten Destillation nachgeschaltete zweimalige Umkristallisation aus Methanol hat jedoch erhebliche Nachteile. Aufwendig sind hierbei nicht nur die  
25 großen Mengen an umgewälztem Methanol, die beträchtlichen Apparate- und Lagervolumina, sondern auch der hohe Anteil an wartungsintensiven Maschinen wie Zentrifugen.

30 Neben beträchtlichen Energiemengen, die für die zweimalige Umkristallisation aus Methanol sowie zur destillativen Rückgewinnung des Methanols und zur Trocknung des methanolfeuchten Dimethylterephthalats aufgebracht werden müssen, kommen noch Verluste des relativ leicht flüchtigen Methanols hinzu, die in der betrieblichen Praxis nie gänzlich  
35

zu vermeiden sind. Schließlich fallen bei diesem Prozeß auch große Mengen an methanolhaltiger Abluft und Abwasser an, die gereinigt werden müssen.

- 5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, ein Verfahren zur Reinigung von DMT bereitzustellen, das diese Nachteile nicht besitzt und das insbesondere verfahrenstechnisch einfacher, leichter steuerbar und energie-

10

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise so gelöst werden, daß DMT ohne Verwendung eines Lösemittels (= Hilfsstoff) direkt aus der Schmelze ein- oder mehrmals kristallisiert wird. Überraschend ist dies, weil nach bisherigen Erfah-

15

rungen und Meinungen der Praxis die vielen im DMT enthaltenen Verunreinigungen so schwer zu entfernen sind, daß dies nur unter Zuhilfenahme eines Lösemittels für möglich gehalten wurde.

20

Ein weiterer Nachteil der Umkristallisation aus Methanol ist, daß das noch in der Mutterlauge enthaltene DMT, sowie das DMI und DMO und die weiter vorne genannten Verunreinigungen nach dem Eindampfen des Methanols in die Oxidations-

25

stufe zurückgeleitet werden müssen. Ferner müssen die Isomeren DMI und DMO durch eine gesonderte Ausschleusung bzw. Abtrennung mehr oder weniger verlustreich aus dem Verfahren entfernt werden.

30

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Reinigung von Dimethylterephthalat, dadurch gekennzeichnet, daß man ein DMT-hältiges Gemisch mit einem über der eutektischen Zusammensetzung liegenden DMT-Anteil schmilzt und dann durch Abkühlen DMT auskristallisieren läßt, ohne mit dem DMT-Gehalt in den Verunreinigungen die eutektische Zusam-

35

mensetzung zu erreichen. Die eingesetzten DMT-Gemische müssen also im eutektischen Phasendiagramm DMT-seitig liegen,

- d.h. der DMT-Anteil muß über dem DMT-Anteil der eutektischen Zusammensetzung liegen. Als Einsatzmaterial geeignet und besonders wichtig ist z.B. das Gemisch aus DMT, DMI, DMO, sowie p-Toluylsäuremethylester, 4-Carbomethoxybenzaldehyd und 4-Carboxymethoxybenzaldehyd-dimethylacetal, welches bei der zweistufigen Herstellung von DMT aus p-Xylol anfällt, wie in der Einleitung erwähnt. Dieses Gemisch wird vor der erfindungsgemäßen Reinigung vorzugsweise noch fraktioniert destilliert.
- 10 Aber auch anders zusammengesetzte Gemische sind geeignet, solange der DMT-Gehalt über dem der eutektischen Zusammensetzung liegt. Dies ist im allgemeinen bei einem DMT-Gehalt von über 20 Gew.-% der Fall, manchmal aber auch schon bei
- 15 einen erheblich geringeren DMT-Gehalt, je nach Art und Anzahl der Verbindungen im Gemisch. Das binäre Eutektikum DMT/DMI hat beispielsweise einen DMT-Anteil von 18 Gew.-%. Besonders geeignet sind natürlich Gemische, die bereits über 90 Gew.-% DMT enthalten, und solche, die noch reiner sind. Daher
- 20 empfiehlt sich bei geringerem DMT-Gehalt des Ausgangsgemische häufig eine mehrstufige Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei man in jeder Stufe eine höhere Reinheit des auskristallisierten DMT erreicht.
- 25 Für die Reinigung werden die eingesetzten DMT-Gemische geschmolzen und dann vorzugsweise innerhalb von 0,5 bis 2 Stunden zunächst auf eine Temperatur abgekühlt, die 0,5 bis 15°C unter dem Erstarrungspunkt des Ausgangsgemische liegt.
- 30 Die optimale Temperatur, auf die bei diesem Schritt abgekühlt wird, hängt von der Art und Menge der diversen Verunreinigungen, aber auch vom verwendeten Kristallisationsapparat ab. Bei der gewählten Temperatur läßt man die
- 35 Kristalle je nach verwendetem Kristallisationsapparat wenige Minuten bis wenige Stunden wachsen, dann kühlt man

- weiter ab, gegebenenfalls bis in die Nähe der eutektischen Temperatur, ohne sie jedoch zu erreichen; vorzugsweise bleibt man mindestens 2°C über ihr. Je höher die Reinheit des eingesetzten DMT bereits ist, desto höheren
- 5 Abstand hält man vorzugsweise zur eutektischen Temperatur, da bei geringem Gehalt an Verunreinigungen diese leicht vom auskristallisierenden DMT okkludiert werden, wenn man versucht, so viel DMT wie theoretisch möglich in einem Schritt auskristallisieren zu lassen. Es empfiehlt sich
- 10 stattdessen, nur einen Teil der theoretisch möglichen Menge an DMT auskristallisieren zu lassen und den Rest zurückzuführen. Als eutektische Temperatur wird dabei die Temperatur bezeichnet, bei der sich das jeweilige, von der Art der Verunreinigung des DMT abhängige eutektische Gemisch
- 15 abscheidet. Der flüssig verbliebene Anteil wird von den Kristallen abgetrennt, die in und an den Kristallen anhaftenden flüssigen Verunreinigungen durch möglichst gleichmäßige Temperaturerhöhung abgeschieden und das so gereinigte DMT durch weiteres Aufschmelzen gewonnen.
- 20 Bei der Reinigung in einem statischen Platten- oder Röhrenkristallisator (Tropfapparat), wie in Winnacker-Kühler, Chemische Technologie, 4. Auflage, Band 6, 1962, Seite 148, beschrieben, kühlt man zunächst vorzugsweise nur auf
- 25 1,5 bis 3°C unter den Erstarrungspunkt des Ausgangsgemischs und hält diese Temperatur 1 - 3 Stunden aufrecht, um eine gute Ausbildung der Kristalle zu erreichen.
- Dann kühlt man, vorzugsweise innerhalb von 2 bis 20, insbesondere 4 bis 10 Stunden, weiter ab, gegebenenfalls bis in
- 30 die Nähe der eutektischen Temperatur, wobei jedoch das oben über den Abstand von diesem Punkt Gesagte zu beachten ist. Die dann im Kristallisator noch flüssig gebliebenen Verunreinigungen werden abgetrennt, und die verbleibende
- 35 Kristallmasse wird weiter durch Temperaturerhöhung gereinigt.

Diese Temperaturerhöhung soll langsam stattfinden, vorzugsweise mit einer Steigerung von ca. 0,5 bis 2°C pro Stunde. Die am Anfang dieses Schmelzvorgangs anfallenden flüssigen Fraktionen werden abgetrennt und einer erneuten Schmelz-

5 kristallisation unterworfen. Die im Apparat schließlich verbliebene Kristallmasse stellt das gereinigte DMT dar.

Arbeitet man ein- oder (bevorzugt) mehrstufig mit dem in der US-PS 3 621 664 beschriebenen Rieselfilmkristallisator,

10 so kühlt man hier die Gemische zunächst vorzugsweise für wenige Minuten auf eine Temperatur von ca. 1 bis 10°C unter den Erstarrungspunkt des Ausgangsgemischs. Dann wird, vorzugsweise innerhalb von 0,5 bis 3 Stunden, insbesondere innerhalb von 0,5 bis 1,5 Stunden, weiter abgekühlt, ge-

15 gebenfalls wieder bis in die Nähe der eutektischen Temperatur, wobei jedoch das oben über den Abstand von dieser Temperatur Gesagte zu beachten ist. Dann wird vom verbleibenden flüssigen Anteil abgetrennt. Die weitere Reinigung erfolgt dann durch einen Schwitzvorgang der Kristalle bei

20 ansteigender Temperatur. Das so gereinigte Dimethylterephthalat wird dann durch weiteres Erwärmen aufgeschmolzen und aus dem Apparat abgelassen.

Die optimalen Temperaturen für die Auslösung der Kristal-

25 lisation, die Erzielung eines guten Kristallwachstums zwecks wirksamer Abtrennung der Verunreinigungen, sowie die günstigsten Kristallisationszeiten lassen sich für jedes Ausgangsgemisch in einem Vorversuch an Hand der obigen Erläuterungen leicht ermitteln.

30 Die Erstarrungspunkte der obengenannten geeigneten DMT-Ausgangsgemische liegen zwischen 140,6°C und etwa 70°C.

Neben der bisher beschriebenen lösemittelfreien Arbeits-

35 weise kann prinzipiell auch in Gegenwart gewisser Lösemittel (1 bis 20 Gew.-%), wie Xylol, schmelzkristallisiert

werden. Dies erfordert jedoch zusätzliche Kosten für die Abtrennung und Aufarbeitung des Lösemittels und bietet somit keinen Vorteil.

- 5 Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens liegt darin, daß beträchtliche Energiemengen eingespart werden, da die Methanoldestillation und die Trocknung des Dimethylterephthalats entfallen.
- 10 Weitere Vorteile liegen im Wegfall der wartungsintensiven Zentrifugen, denn die erfindungsgemäße Schmelzkristallisation benötigt in ihrer kompakten und hilfsmittelfreien Verfahrensweise außer Pumpen keine Maschinen mit bewegten Teilen. Darüber hinaus ist von Vorteil, daß keine Abwasser- und Abluftprobleme auftreten.

Nicht zuletzt vermeidet man die Risiken, die mit der Handhabung größerer Methanolmengen verbunden sind.

- 20 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigte DMT kann neben der bevorzugten Verwendung als Monomeres für Polymere, auch als Synthesebaustein z.B. für Farbstoffe, Pflanzenschutzmittel oder Textilhilfsmittel verwendet werden.
- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die folgenden Beispiele erläutert, ohne auf diese eingeschränkt zu sein. Die Prozentzahlen sind jeweils Gewichtsprocente.

Beispiel 1

- 30 In einem Röhrenkristallisator, dessen Mantel an einen Thermostaten mit einem Temperatur-Zeitplangeber angeschlossen ist, wird ein DMT-Gemisch (aus der fraktionierten Destillation nach der zweiten Methanolveresterung) mit einem Erstarrungspunkt von 138,9°C und folgender Zusammensetzung eingesetzt:

	Dimethylterephthalat (DMT)	: 94,4 %
	Dimethylisophthalat (DMI)	: 4,71 %
	Dimethylorthophthalat (DMO)	: 0,15 %
	4-Carbomethoxybenzaldehyd	: 0,13 %
5	p-Toluylsäuremethylester	: 0,35 %

Man kühlt das geschmolzene Gemisch langsam auf 137°C ab und impft mit wenigen Impfkristallen (DMT) an. Nach etwa einer Stunde Kristallisierzeit wird der Kristallisatorin-  
 10 halt innerhalb von 12 Stunden auf 110°C abgekühlt. Anschließend wird der im Apparat verbliebene Flüssiganteil abgelassen und die Temperatur des verbliebenen Apparateinhalts langsam erhöht, bis der Erstarrungspunkt der ablaufenden Schmelze 140,4°C beträgt. Die im Apparat zurück-  
 15 gebliebenen farblosen Kristalle werden aufgeschmolzen und die Schmelze isoliert. Pro 100 Gew.-Teile reinen Endproduktes werden 119 Gew.-Teile des obigen Einsatzproduktes benötigt.

20 Das isolierte reine DMT hat einen Erstarrungspunkt von 140,7°C und die folgende Zusammensetzung:

	Dimethylterephthalat	: ca. 99,99 %
	Dimethylisophthalat	: 90 ppm
25	Dimethylorthophthalat	: 2 ppm
	4-Carbomethoxybenzaldehyd	: 2 ppm
	p-Toluylsäuremethylester	: 1 ppm

### Beispiel 2

30

In einem Röhrenkristallisator, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird ein Dimethylterephthalat mit einem Erstarrungspunkt von 139,8°C (ca. 98 % DMT), welches noch mit Dimethylisophthalat, Dimethylorthophthalat, 4-Carbomethoxybenzaldehyd und p-Toluylsäuremethylester verunreinigt ist,  
 35 zur Schmelzkristallisation eingesetzt. Man kühlt die

- Schmelze auf 138,5°C ab und läßt bei dieser Temperatur langsam auskristallisieren. Danach wird innerhalb von 6 Stunden auf 130°C abgekühlt, der im Apparat verbliebene Flüssiganteil abgelassen und die Temperatur des verbliebenen Apparateinhalts langsam erhöht, bis der Erstarrungspunkt der abtropfenden DMT-Schmelze 140,5°C beträgt. Die im Apparat zurückgebliebenen farblosen Kristalle werden aufgeschmolzen und die Schmelze isoliert.
- 10 Pro 100 Gew.-Teile an reinem DMT werden 107 Gew.-Teile an Einsatzprodukt benötigt. Das isolierte Produkt hat einen Erstarrungspunkt von 140,7°C und die folgende Zusammensetzung:

	Dimethylterephthalat	: 99,99 %
15	Dimethylisophthalat	: 15 ppm
	Dimethylorthophthalat	: 9 ppm
	4-Carbomethoxybenzaldehyd	: 29 ppm
	p-Toluylsäuremethylester	: 32 ppm

### 20 Beispiel 3

- In einem Kristallisator, wie in der US-Patentschrift 3 621 664 beschrieben, wurde ein Dimethylterephthalat der folgenden Zusammensetzung zur Schmelzkristallisation vorgelegt und in einem Temperaturbereich von + 64 bis 140°C zweistufig kristallisiert:

	Dimethylterephthalat	: 86 %
	Dimethylisophthalat	: 9,86 %
30	Dimethylorthophthalat	: 0,46 %
	4-Carbomethoxybenzaldehyd	: 0,72 %
	p-Toluylsäuremethylester	: 1,20 %
	Benzoessäuremethylester	: 0,22 %
35	Erstarrungspunkt	: 134,2°C

Nach 150 Minuten Gesamtkristallisations- und Aufschmelzzeit wurde das zweistufig gereinigte Produkt isoliert. Pro 100 Gew.-Teile des zweistufig gereinigten Dimethylterephthalats wurden ca. 129 Gew.-Teile an Einsatzprodukt benötigt. Das gereinigte Produkt hatte die folgende Zusammensetzung:

	Dimethylterephthalat	:	> 99 %
	Dimethylisophthalat	:	0,77 %
10	Dimethylorthophthalat	:	< 0,01 %
	4-Carbomethoxybenzaldehyd	:	< 0,01 %
	p-Toluylsäuremethylester	:	0,06 %
	Benzoessäuremethylester	:	< 0,01 %

#### 15 Beispiel 4

in einem Kristallisator, wie in der US-Patentschrift 3 621 664 beschrieben, wurden 92 kg eines Dimethylterephthalat-Destillationsrückstands mit einem Erstarrungspunkt von 89,2°C und der nachfolgenden Zusammensetzung vorgelegt und in einem Temperaturbereich von 0°C bis 145°C vierstufig schmelzkristallisiert:

	Dimethylterephthalat	:	30,7 %
25	Dimethylisophthalat	:	54,1 %
	Dimethylorthophthalat	:	5,6 %
	4-Carbomethoxybenzaldehyd dimethylacetal	:	3,2 %
	4-Carbomethoxybenzaldehyd	:	1,1 %
30	p-Toluylsäuremethylester	:	5,3 %

Nach 2,5 Stunden Gesamtkristallisations- und Aufschmelzzeit wurden 4,6 kg vierstufig gereinigtes Kristallisat mit einem Erstarrungspunkt von 140,6°C und der folgenden Zusammensetzung erhalten:

3430556

- 10 -

	Dimethylterephthalat	:	ca. 99,99 %	
	Dimethylisophthalat	:	120	ppm
	Dimethylorthophthalat	:	12	ppm
	4-Carbomethoxybenzaldehyd-	:	16	ppm
	dimethylacetal	:		
5	4-Carbomethoxybenzaldehyd	:	< 4	ppm
	p-Toluylsäuremethylester	:	30	ppm